

7 a.

005227  
Streng vertraulich.

22. Februar 1941.

Sekretariat Hg.	
Eingang:	44.4.1941
Lfd. Nr.:	134
Beantw.:	Hg

Herrn Professor Martin  
Dr. Hagemann ✓

Betrifft: Tätigkeitsbericht des Hauptlaboratoriums  
Monat Januar 1941.

1.) LG-Anlage (Dr. Kolling).

Die im vorigen Monatsbericht mitgeteilte Beobachtung, daß die bei der katalytischen Spaltung durch Anbrennung des Kohlenstoffs nach der Reaktion entstehende Wärme ohne Zuhilfenahme von Kühlluft nur durch entsprechende Ausdehnung der Reaktionsperioden vollauf gebraucht wird und für den Prozeß nutzbringend verwertet werden kann, konnte eindeutig bestätigt werden. Die Durchkonstruktion der neuen Anlage wurde entsprechend umgestellt.

Die weitere Prüfung ergab, daß

- a) 60 % der Umwandlung in den obersten Kontaktschichten vor sich gehen.
- b) die in den obersten Kontaktschichten gebildeten Umwandlungsprodukte wenig  $C_3-C_4$ -Kohlenwasserstoffe, dagegen viel Bensen-Kohlenwasserstoffe enthalten. Die  $C_3C_4$ -Kohlenwasserstoffe bilden sich aus den Bensenen. Die ganze katalytische Spaltung scheint etwa so vor sich zu gehen, daß die Kohlenwasserstoff-Moleküle immer in der Mitte angegriffen werden. Paraffine geben so erst Dieselöle, die Dieselöle dann Bensine, die Bensine schließlich Gasole und erst die Gasole geben die niedrigen wertlosen Spaltstücke. Jedenfalls entstehen auch bei der Spaltung der  $C_9-C_{10}$ -Kohlenwasserstoffe wenig Methan, dagegen viel  $C_3C_4$ - und  $C_5$ -Kohlenwasserstoffe. Bei der Spaltung von Paraffinen werden schon bei einfachem Durchgang alle Paraffine in Dieselöl umgewandelt, allerdings unter Bildung von gewissen Mengen Gasolen und  $C_3C_4$ -Kohlenwasserstoffen.

- c) bei Arbeiten mit Recycle etwa 20 - 25 % weniger Umsatz erreicht werden als beim Arbeiten mit Frischprodukt, d.h., 35 % statt 45 % oder 40 % statt 50 %.
- d) die Wassergabe bis auf 75 % herabgemindert werden kann. Dadurch hebt sich die Aufspaltung um ungefähr 8 - 10 %, d.h. von 40 auf 41<sup>1/2</sup>%. Verringert man die Wassergabe unter 75 %, so sinkt der Olefingehalt der  $C_3C_4$ -Kohlenwasserstoffe um ca. 10 % ab.
- e) der Schmierölvorlauf sich in Mischung mit anderen Kohlenwasserstoffen gut spalten läßt. Die Alterung der Kontakte verläuft weiter. Sie kann durch entsprechende Temperatursteigerung in etwa ausgeglichen werden. Die mit der Alterung verbundene vermehrte Bildung von Kohlenwasserstoffen  $C_3$  wird allerdings die Lebensdauer des Kontaktes auf durchschnittlich 4 Monate begrenzen.

Für die Großanlage wurden die wesentlichsten Punkte, nämlich Fraktionieranlage, Ofen, Kuhlwäsche, Luftvorwärmer und Abhitsekessel technisch geklärt.

## 2.) Polymerisation (Dipl.-Ing. Spiske).

Die systematischen Versuche über Hydrierung der Poly-Benzine wurden weitgehend durchgeführt, so daß bald die nötigen Daten für die Bemessung der technischen Anlage vorhanden sein werden. Es wurde bei 5, 10, 15 und 20 atü mit verschiedenen Beanspruchungen in ein und zwei Stufen hydriert.

In der KB-Anlage wurde in dem dort erstellten Mehrrohröfen mit 8 l Kontaktfüllung erst normales Gasöl mit 35 - 40 % Olefinen über 140 Std. polymerisiert. Dabei fielen 770 l Poly-Benzin an. Anschließend wurde bei 60 atü und 150° die  $C_5$ -Fraktion aus der KB-Anlage ohne jede Schwierigkeit polymerisiert. Hierbei wurden  $\times 60^\circ$  20 %, 60 - 165° 65 %, 165 - 200° 12 %,  $\times 200^\circ$  3 - 4 % Destillat in den Polymerisationsprodukten als Durchschnitt bestimmt. Es war möglich, ohne Verdünnung zu arbeiten trotz

75 - 80 % Olefingehalt. Ein weiterer Polymerisationslauf mit der  $C_4$ -Fraktion mit gleichfalls 75 % Olefinen ergab bei 60 atü schon bei 130 - 140° eine 100%ige Polymerisation. Ein zweiter Lauf mit  $C_4$ -Fraktion mit 90 - 92 % Olefinen wurde bei 110° polymerisiert. Hierbei wurde eine 90%ige Polymerisation erreicht. In allen Fällen wurden ca. 13 - 14 l Flüssigkeit auf die 8 l Kontakt gegeben.

3.) Paraffinhydrierung (Dipl.-Ing. Spiecke).

Unraffinierte Destillationsrückstände aus der Paraffinfabrik von dunkelbrauner bis schwarzer Farbe wurden auf rein weiße Färbung mit Kobaltkontakt unter systematischer Variation der Versuchsbedingungen hydriert. Versuche mit geringen Drucken von 10, 15 und 25 atü zeigten die Notwendigkeit der Anwendung langer Reaktionszeiten. Bei 50 atü und 230° wurden nach ca. 2 Std. befriedigende Resultate erreicht. Z.Zt. laufen Dauerversuche zwecks Feststellung der Haltbarkeit des Kobaltkontaktes für Hydrierzwecke. Bei schärfsten Bedingungen tritt Methan im Wasserstoff auf. Die Gesamtausbeute ist hoch und liegt bei ca. 97 %.

4.) Aromatisierung (Dr. Rottig).

Die geformten Kontakte wurden mit sehr gutem Erfolg weiter entwickelt. Bei außerordentlicher Festigkeit ist die Aktivität der neuen Kontakte höher als die der früheren ungeformten Kontakte und die Kohlenstoffabscheidung und Crackgasbildung gleich oder kleiner. Wir werden diese Kontakte in einer solchen Menge herstellen, daß nochmals damit ein Großversuch gefahren werden kann, um die in dem neuen Bericht von Herrn Dr. Kolling abschließend als notwendig bezeichneten Aromatisierungsversuche durchführen zu können.

Eine genaue Nachprüfung der Kohlenstoffabscheidung bei der Aromatisierung ist noch nicht ganz abgeschlossen, zeigt aber heute schon, daß die Kohlenstoffbildung mit der Aromatenbildung eng gekuppelt ist, so daß im Gegensatze

zur katalytischen Spaltung ein Anfruehen der Kohlenstoffverbrennungswärme der Regenerierung durch Verflüchtigung der Reaktionen nicht möglich ist, man muß vielmehr die bisher auch vorgesehene Spaltgastemperaturregelung beibehalten.

5.) Herstellung von Olefinen (Dr. Rottig).

In einer neuen Versuchsreihe konnte gezeigt werden, daß über gewissen Kontakten die Bromierung und Entbromierung in einem Gange erfolgen kann. Hier sind bis zu 50 % Olefine in einem Durchgang gewonnen worden. Bei einer gewissen Variation der Versuche ergaben sich sogar noch wesentliche Steigerungen über diese Zahl hinaus. Da die Wiedergewinnung des Broms aus dem Bromwasserstoff einfach ist, scheint hier ein interessantes Dehydrierungsverfahren vorzuliegen.

6.)  $\text{COH}_2$ -Acetylen-Umsetzung (Dr. Rottig).

Bei Flüssigphasenversuchen konnte bei 100 at und  $120 - 140^\circ$  eine gute Umsetzung des Acetylen erreicht werden. Es wurden hier auch reichliche Mengen sauerstoffhaltiger Produkte, die leichter als Heptan siedeten, und zwar im wesentlichen Acetaldehyd gefunden. Ungesättigte Aldehyde konnten <sup>anfangs</sup> allerdings bisher nicht beobachtet werden. Neuerdings sind auch ungesättigte Sauerstoffverbindungen von  $100 - 200^\circ$  siedend beobachtet worden. Die Umsetzung von Acetylen mit Wassergas bei Normaldruck wurde weiter verfolgt.

7.) Flüssigphasensynthese (Dr. Traub, Wischermann).

Die im vorigen Monatsbericht erwähnte dreistufige Apparatur wurde in Betrieb genommen. Bisher wurden bei sehr geringer Methanbildung ca. 180 g Flüssigprodukte/m<sup>3</sup> Synthesegas erreicht. Allerdings laufen die Versuche erst seit kurzer Zeit. Die Kontaktbelastung in einer Stufe beträgt  $5 \frac{1}{2}$  g Kobalt über alle 3 Stufen,  $1,6 \frac{1}{2}$  g Kobalt und Stunde. Sie liegen damit etwa zweieinhalb mal so hoch wie bei der normalen Fischer-Synthese. Die

Raumbelastung, bezogen auf den gesamten Ofenraum, ist etwas kleiner als bei der normalen Fischersynthese. Brauglicht werden diese günstigen Resultate durch eine besondere Anbildung der Apparatur. Es dürfte empfehlenswert sein, in dieser Apparatur auch die neuen Eisenkontakte einmal einzusetzen.

8.) Ölherstellung (Dr. Fraam, Dipl.-Ing. Clar).

Es wurde festgestellt, daß die Qualität der bis 200° siedenden Kreislaufbensine laufend absinkt. Die Polhöhe ist seit September von 1,6 bis über 1,9 angestiegen, die Ausbeute an Öl von 55 auf 35 % zurückgegangen, die Viskosität von 23 auf 6 gefallen. Da nach Angabe von Herrn Dr. Goethel bei den über 200° siedenden Produkten eine gleiche Verschlechterung beobachtet ist, so kann vermutet werden, daß neben der Temperatursteigerung im Kreislaufofen auch das Durchschleppen des Bensins bzw. die Kombination dieser beiden Maßnahmen einen Einfluß auf die Verschlechterung hat. Es wären daher Versuche zu empfehlen, das Benzin im Kreislauf heranzunehmen. Die Nachprüfung der Maßnahmen, zu denen diese Verschlechterung technisch im Rahmen der Umsetzung der RB-Produktion zwingt, ergab die Notwendigkeit der Einschaltung der Dabbs-Anlage für die Ölsynthese. Ein ungefährender Überschlag zeigt, daß eine jährliche Verschlechterung der Wirtschaftlichkeit um ca. 5 - 700 000 RM zu erwarten ist.

Die Vorbehandlungsversuche zeigen weiterhin die Brauchbarkeit sowohl der Fenschelben wie der Phosphorsäure wie der Sinterchlorid-Methode. Alle 3 Methoden werden s.St. noch eingehend geprüft.

Die Flugölherstellung für Japan geht weiter. Bisher sind ca. 1 000 l fertiggestellt.

Einige von der Deurag übersandte Bensine wurden auf ihre Eignung zur Schmierölherstellung untersucht. Da die Bensine aromatischen Charakter hatten, erwiesen sie sich wie erwartet als wenig geeignet. Sie ergaben

bei schlechten Ausbeuten Benzine mit miserablen Polhöhen bis zu 6.

9.) Katalytische Spaltung (Stahlpfarrer). Laborversuche.

Die Durchführung der katalytischen Spaltung mit der Kombination Spalt- und Aromatisierungskontakt, die für schichtenweise Anordnung günstige Resultate ergeben hatte, ergab bei Mischung der Kontakte wesentlich schlechtere Resultate. Die Umwandlung ging von 80 auf 60% zurück, der Kohlenstoffanfall stieg von 6 auf 12 %, das Benzin steigt an, die gasförmigen Spaltprodukte gehen herunter. Beim Einsatz der Kontakte in der 4 l - Anlage ergeben sich anscheinend noch Schwierigkeiten. Es wurde weiter versucht, die Kontaktmischung mit Wasserdampfzusatz zu fahren. Der Kohlenstoff steigt hierbei etwas an, die Umwandlung ging zurück und der Benzinanfall stieg; auch ging die Dichte des Benzins, die in den früheren Versuchen 0,79 betrug, bis auf 0,75 zurück.

Bei 700° 120 Std. gealtertes Gramasil ergab nur geringe Unterschiede gegenüber ungealtertem Gramasil. In der LT-Anlage gealtertes Gramasil dagegen ergab einen deutlichen Abfall der Kontaktaktivität. Der Olefingehalt war, wie auch in der LT-Anlage beobachtet, wesentlich gestiegen. Über die vermehrte C<sub>2</sub>-Bildung kann keine Aussage gemacht werden, da diese bei Laborversuchen immer beobachtet wird.

10.) Dehydrierung von Eutan (Dr. Kalippke).

Es wurden eine Reihe von Dehydrierungsversuchen an Magnesiumchromoxyd-Kontakten durchgeführt, die zur Stützung einer Patentanmeldung notwendig waren.

11.) Dehydrierung (Dr. Schrieber).

Die Versuche, Eutan durch Oxydation unter Zugabe von HCl an CuCl-Kontakten zu dehydrieren, wurden weiter fortgeführt. Es gelang, Jodzahlen bis zu 40 zu erreichen.

12.) Phenthiasin-Herstellung (Dr. Petri).

Die für die Japanöle notwendigen Mengen Phenthiasin wurden hergestellt. Es wurde eine Reihe Methoden geprüft, um die Phenthiasin-Herstellung zu vereinfachen. Auch wurden Phenthiasinreinheitsgrade hergestellt. Die verschiedenen Proben werden s.Zt. durch Alterung auf ihre Brauchbarkeit geprüft. Das Herstellungsverfahren soll dann weiter entwickelt werden.

